

PCT/NL

10 4 APR 2003 9 0 8

03 / 0 0 6 7 9

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

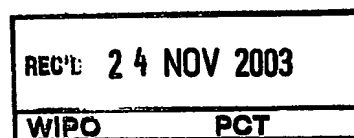
06.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 4 7 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 4 7 2 6]



出 願 人 J S R 株式会社
Applicant(s): 日本特殊コーティング株式会社

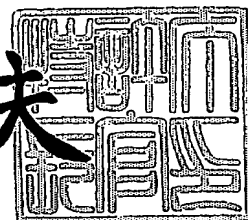
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 5 6 7 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 JSR9908

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08G 71/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 二見 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 板井 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 高瀬 英明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号
ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 田辺 隆喜

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 592109732

【氏名又は名称】 日本特殊コーティング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805136

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及び光学部材

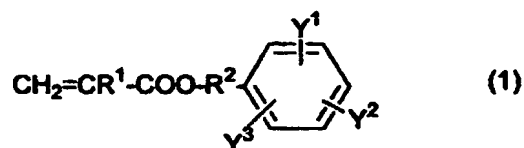
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートを20～80重量%、
 (B) 単官能エチレン性不飽和化合物を10～70重量%、
 (C) 4官能以上の（メタ）アクリレートモノマーを5～25重量%、及び
 (D) 光重合開始剤を0.1～10重量%、
 を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 前記（B）成分中に、ホモポリマーのガラス転移温度が -5°C 以下の単官能（メタ）アクリレートを含む請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 前記（B）成分中に、下記一般式（1）で表される単官能（メタ）アクリレートを含む請求項1、2のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【化1】



（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を、 R^2 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-$ 、 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_q-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ を、 $\text{Y}^1\sim\text{Y}^3$ は、それぞれ独立して水素原子、臭素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を示す。 p 及び q は、それぞれ1～5の整数である。）

【請求項4】 (E) トリフェニルホスフィンをさらに含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 硬化して得られる硬化物が、動的粘弾性率の温度依存性測定

から得られる損失正接の温度依存性曲線において、35℃以下の温度領域に極大又はショルダーを合計で1つ以上有する請求項1～4のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 硬化して得られる硬化物の引張弾性率が、10～60MPaである請求項1～5のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】 硬化して得られる硬化物の25℃における屈折率が、1.53以上である請求項1～6のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 光学部材形成用である請求項1～7のいずれか1項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～8記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物からなる光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性樹脂組成物及び光学部材に関する。さらに詳しくは、レンズシートのレンズ部、又はこのようなレンズシートを用いたバックライト等の光学部材形成に有用な光硬化性樹脂組成物及び光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等のレンズは、プレス法、キャスト法等の手法により製造されてきたが、両手法とも、レンズの製作に長い時間を要し、生産性が悪かった。

このような問題点を解決するために、近年、紫外線硬化性樹脂を用いてレンズを製作する検討がなされている。具体的には、レンズ形状の付いた金型と透明樹脂基板との間に紫外線硬化性樹脂組成物を流し込み、基板側より紫外線を照射し、該組成物を硬化させることで短時間でレンズを製造することができる。さらに、最近のプロジェクションテレビやビデオプロジェクターの薄型化、大型化に伴い、レンズを形成する樹脂に対して、高屈折率化や力学特性等の種々のレンズ特性に応じた様々な提案や検討がなされている。

例えば、(A) ビスフェノールAとエチレンオキサイド等とを反応させて得られるジオール化合物(a)と、分子量200以下のジオール化合物(b)と、有機ポリイソシアネート(c)と、水酸基含有(メタ)アクリレート(d)との反応物であるウレタン(メタ)アクリレート、(B) (A)成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物、及び(C)光重合開始剤を含む透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物が開示されている(例えば、特許文献1参照。)

【0003】

【特許文献1】

特開平5-2554363号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、かかる従来の紫外線硬化性樹脂組成物では、近年ますます高輝度化、薄型化する透過型スクリーン用途において、変形性、復元性においてレンズに求められる要求特性を十分満足できる硬化物を得ることはできなかった。

従って、本発明の目的は、変形しづらく、復元性に優れた硬化物を形成する光硬化性樹脂組成物及び光学部材を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような従来の樹脂組成物における課題を解決するため、本願発明者らは、鋭意研究した結果、特定のウレタン(メタ)アクリレート、単官能エチレン性不飽和化合物、4官能以上の(メタ)アクリレートモノマー、及び光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物を用いて硬化物を製造することによって、変形しづらく、復元性に優れた光学部材、とりわけフレネルレンズやレンチキュラーレンズ等の透過型スクリーンが得られることを見出した。

【0006】

即ち、本発明は、(A)分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート20~80重量%、(B)単官能エチレン性不飽和化合物10~70重量%、(C)4官能以上の(メタ)

）アクリレートモノマー 5～25 重量%、及び（D）光重合開始剤 0.1～10 重量%を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の光硬化性樹脂組成物に使用される（A）成分は、分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートである。

【0008】

以下、ウレタン（メタ）アクリレート（A）の製造に用いる各成分について説明する。

分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール等が挙げられる。このうち、好ましくは、ポリテトラメチレングリコールである。

【0009】

また、分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオールとしては、2 種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールも好適に用いられる。イオン重合性環状化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロロメチルオキシタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキシタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。

【0010】

2種以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えば、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド等の2元共重合体、テトラヒドロフランとブテン-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン-1-オキシドとエチレンオキシド等の3元共重合体が挙げられる。

【0011】

また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン類、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。

これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体は、ランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0012】

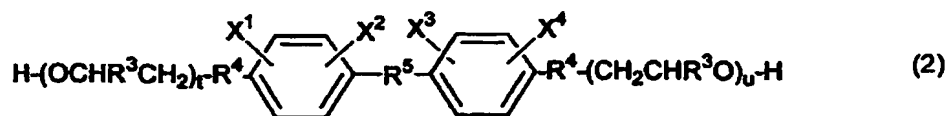
上記のポリエーテルジオールの市販品としては、例えば、PTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学（株）製）、PPG700、PPG1000、EXCENOL2020、1020（以上、旭硝子ウレタン（株）製）、PEG1000、ユニセーフDC1100、DC1800（以上、日本油脂（株）製）、PTG650、PTG1000、PTG2000、PTG3000、PPTG2000、PPTG1000、PTGL1000、PTGL2000（以上、保土谷化学工業（株）製）、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000、PBG2000B（以上、第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

【0013】

また、分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオールとしては、下記一般式（2）で表されるジオールも好適に用いられる。

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、 R^3 は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を、 R^4 は、それぞれ独立して酸素原子又は硫黄原子を、 R^5 は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立して水素原子、メチル基又は臭素原子を、 t 及び u は、それぞれ0～9の整数を示す)

【0016】

上記一般式(2)において、 t 及び u は、1～9がより好ましい。

上記一般式(2)で表されるジオールとしては、例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド($t=u=1.3$)付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド($t=u=2$)付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド($t=u=5$)付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド($t=u=1.1$)付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド($t=u=1.5$)付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド($t=u=3$)付加物、ビスフェノールFのエチレンオキサイド($t=u=2$)付加物、ビスフェノールFのエチレンオキサイド($t=u=4$)付加物、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド($t=u=2$)付加物、ビスフェノールSのエチレンオキサイド($t=u=2$)付加物、ビスフェノールSのプロピレンオキサイド($t=u=2$)付加物、テトラプロモビスフェノールAのエチレンオキサイド($t=u=2$)付加物等が挙げられる。

【0017】

上記一般式(2)で表されるジオールの好ましい分子量は、ポリスチレン換算で求められる数平均分子量で1,000以下である。

上記一般式(2)で表されるジオールの市販品としては、例えば、DA-400、DA-550、DA-700、DB-400、DB-530、DB-900、DAB-800(以上、日本油脂(株)製)等が挙げられる。

これらポリエーテルポリオールは、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0018】

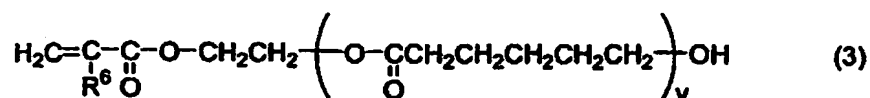
有機ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。特に、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネートを使用することが好ましい。これら有機ポリイソシアネート化合物は、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0019】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記一般式(3)で表される(メタ)アクリレート等が挙げられる。特に2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0020】

【化3】



【0021】

(式中、 R^6 は、水素原子又はメチル基を示し、 v は 1 ～ 15 の数を示す。)

【0022】

また、水酸基含有（メタ）アクリレートとして、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物も使用することができる。これら水酸基含有（メタ）アクリレートは、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0023】

(A) 成分のウレタン（メタ）アクリレートを得るために、分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法としては、例えば、ポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリエーテルポリオール及び有機ポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法；有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリエーテルポリオールを反応させる方法；有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させ、次いでポリエーテルポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させる方法が挙げられる。これらのうちで、本発明のウレタン（メタ）アクリレートを得るための好ましい方法としては、まず有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させた後に、次いでポリエーテルポリオールを反応させる方法である。

【0024】

(A) 成分のウレタン（メタ）アクリレートを製造するに際して、ポリエーテ

ルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレートそれぞれの使用割合は、ポリエーテルポリオールに含まれる水酸基 1 当量に対して、有機ポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が 1.1 ～ 1.5 当量、水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基が 0.1 ～ 0.5 当量となるようにするのが好ましい。

【0025】

さらに、ポリエーテルポリオールが、上記一般式（2）で表されるジオールと、それ以外のものとの 2 種を含む場合には、その 2 種類のポリオールが 1 分子の（A）ウレタン（メタ）アクリレートに含まれることが必要である。ここで、ポリエーテルポリオールが、上記一般式（2）で表されるジオールと、それ以外のものとの 2 種を含む場合、好ましい使用割合は、一般式（2）のジオールが 10 ～ 70 重量%に対して、それ以外のポリエーテルポリオールが 30 ～ 90 重量%である。

【0026】

（A）成分のウレタン（メタ）アクリレートの製造においては、通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン-2-メチルトリエチレンアミン等のウレタン化触媒が反応原料の総量に対して 0.01 ～ 1 重量%の量で用いられる。尚、反応温度は通常、10 ～ 90℃、特に 30 ～ 80℃で行うのが好ましい。

【0027】

（A）成分のウレタン（メタ）アクリレートの好ましい数平均分子量は、1,000 ～ 20,000 であり、特に 1,500 ～ 15,000 であることが好ましい。数平均分子量が 1,000 未満であると、本樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の弾性率が極めて高くなり、レンズとして用いた場合に割れや欠け等を生じやすくなり、逆に数平均分子量が 20,000 を超えると、樹脂組成物の粘度が高くなり取り扱いにくくなり易い。

【0028】

（A）成分は、全組成物中の、好ましくは 20 ～ 80 重量%、特に好ましくは

30～70重量%配合される。配合量の下限は、硬化物に適度な機械的強度や靱性等の力学特性を付与する点、レンズシートとして用いた場合に割れや欠けを生じなくする点、レンズ形状のつぶれに対する復元しやすさ等の点から上記値が好ましい。配合量の上限は、組成物の粘度が上昇し、作業性や塗工性が悪化するのを防ぐ点から上記値が好ましい。

【0029】

本発明の光硬化性樹脂組成物に使用される(B)成分は、単官能エチレン性不飽和化合物である。(B)成分としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート

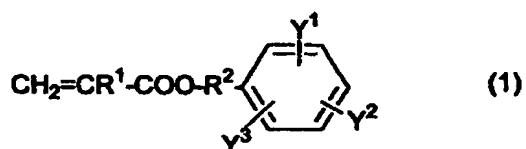
、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3，7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートモノマー；N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等である。このうち、好ましくは、ラウリルアクリレート等の（メタ）アクリレートモノマーである。これらは、1種又は2種以上を併用してもよい。

【0030】

また、（B）成分としては、主要特性である屈折率を調整するため、下記一般式（1）で表される単官能（メタ）アクリレートが特に好適に用いられる。

【0031】

【化4】



【0032】

（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を、 R^2 は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-$ 、 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_q-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$ を、 $\text{Y}^1\sim\text{Y}^3$ は、それぞれ独立して水素原子、臭素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ を示す。 p 及び q は、それぞれ1～5の整数である。）

【0033】

上記一般式（1）で表される単官能（メタ）アクリレートとしては、具体的に

は、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、3-（2-フェニルフェニル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレンオキシドを反応させたp-クミルフェノールの（メタ）アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4-ジブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、エチレンオキシドを反応させたp-クミルフェノールの（メタ）アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート等が特に好ましい。

【0034】

（B）成分の市販品としては、LA、IBXA、ビスコート#190、#2000（以上、大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレートEC-A、PO-A、NP-4EA、NP-8EA、HOA-MPL（以上、共栄社化学（株）製）、KAYARAD TC110S、R629、R644（以上、日本化薬（株）製）、FA-511A、512A、513A（以上、日立化成（株）製）、VP（BASF社製）、ACMO、DMAA、DMAPAA（以上、興人（株）製）等が挙げられる。また、特に好ましいものとしては、アロニックス M110、M101、M5700、TO-1317（以上、東亜合成（株）製）、ビスコート#192、#193、#220、3BM（以上、大阪有機化学工業（株）製）、NKエステルAMP-10G、AMP-20G（以上、新中村化学工業（株）製）、ライトアクリレートPO-A、P-200A、エポキシエステルM-600A（以上、共栄社化学（株）製）、PHE、CEA、PHE-2、BR-31、BR-31M、BR-32（以上、第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

【0035】

(B) 成分中には、好ましくは、ホモポリマーのガラス転移温度が -5°C 以下、さらに好ましくは、 -10°C 以下、特に好ましくは、 -15°C 以下の単官能(メタ)アクリレートを少なくとも1種含む。これにより、密着性をより改善することができる。

【0036】

(B) 成分は、全組成物中の、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%配合される。配合量の下限は、基材への接着性と屈折率との両立性の点から上記値が好ましい。配合量の上限は、十分な力学特性を保持する点及び塗工性の点から上記値が好ましい。

【0037】

本発明の光硬化性樹脂組成物に使用される(C)成分は、4官能以上の(メタ)アクリレートモノマーである。(C)成分としては、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びこれらのモノマーの主鎖にアルキレンオキサイドやカプロラク톤を導入したタイプのモノマーが挙げられる。特に、還元性を発現させる上でジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0038】

(C)成分の市販品としては、例えば、ビスコート#400(以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレート、PE-4A、DTMP-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学(株)製)、KAYARAD、T1420(T)、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-12、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494(以上、日本化薬(株)製)、アロニックス、M400、M408、M450(以上、東亜合成(株)製)等が挙げられる。

【0039】

(C) 成分は、全組成物中の、好ましくは5～25重量%、特に好ましくは10～25重量%配合される。配合量の下限は、弾性率低下を抑える点から上記値が好ましい。配合量の上限は、レンズの高復元性を維持する点から上記値が好ましい。

【0040】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、放射線によって硬化される。ここで放射線とは、例えば、赤外線、可視光線、紫外線及びX線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線を意味する。この場合には、(D)成分である光重合開始剤を必要とし、必要に応じて、さらに光増感剤を添加する。光重合開始剤としては、光照射により分解してラジカルを発生して重合を開始せしめるものであればいずれでもよく、例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。このうち、好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

【0041】

(D) 成分の市販品としては、例えば、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI-1700、-1750、-1850、CG24-61、Darocur 1116、1173 (以

上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Lucirin TPO、LR8893、LR8970（以上、BASF社製）、ユベクリルP36（UCB社製）等が挙げられる。

【0042】

また、光増感剤としては、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。光増感剤の市販品としては、例えば、ユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

【0043】

本発明の樹脂組成物を硬化させるために最適な（D）成分の配合量は、全組成物中の、0.01～10重量%、特に0.5～7重量%が好ましい。配合量の上限は、組成物の硬化特性や硬化物の力学特性及び光学特性、取り扱い等の点からこの値が好ましく、配合量の下限は、硬化速度の低下防止の点からこの値が好ましい。

【0044】

本発明の樹脂組成物を硬化させる場合、必要に応じて熱重合開始剤も併用することができる。好ましい熱重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物を挙げることができる。具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0045】

本発明の樹脂組成物には、さらに（E）成分としてトリフェニルホスフィンを追加することにより、基材との密着性を改善することができる。トリフェニルホスフィンの添加量は、全樹脂組成物中の、0.5重量%～5重量%が好ましい。添加量が0.5重量%未満では、基材との密着性の改善が不十分であり、5重量%を越えると、弾性率の低下が生じて、当該用途で用いる際に潰れが見られることがある。

【0046】

本発明の樹脂組成物には、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の樹脂組成物の特性を損なわない範囲で硬化性の他のオリゴマー又はポリマーを配合することができる。硬化性の他のオリゴマー又はポリマーとしては、例えば、成分(A)以外のポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシロキサンポリマー、グリシジル(メタ)アクリレートとそのほかの重合性モノマーとの共重合体と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー等が挙げられる。また、2官能又は3官能の(メタ)アクリレートを含んでもよく、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0047】

さらにまた、上記成分以外に必要に応じて各種添加剤として、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤等を必要に応じて配合することができる。ここで、酸化防止剤としては、例えば、Irganox 1010、1035、1076、1222(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Antigen P、3C、FR、GA-80(住友化学工業(株)製)等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えば、Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、Seesorb 102、103、110、501、202、712、704(以上、シプロ化成(株)製)等が挙げられ、光安定剤としては、例えば、Tinuvin 292、144、622LD(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、サノールLS770(三共(株)製)、Sumisorb TM-061(住友化学工業(株)製)等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメト

キシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン（株）製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられ、塗面改良剤としては、例えば、ジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコーン添加剤が挙げられ、市販品としてはDC-57、DC-190（以上、ダウコーニング社製）、SH-28PA、SH-29PA、SH-30PA、SH-190（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン（株）製）、KF351、KF352、KF353、KF354（以上、信越化学工業（株）製）、L-700、L-7002、L-7500、FK-024-90（以上、日本ユニカー（株）製）等が挙げられる。

【0048】

本発明の樹脂組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の樹脂組成物の粘度は、通常200～50,000mPa・s/25℃、好ましくは500～30,000mPa・s/25℃である。粘度が高すぎると、レンズを製造する際、塗布むらやうねりが生じたり、目的とするレンズ厚を得るのが難しくなり、レンズとしての性能を十分に発揮できない。逆に低すぎるとレンズ厚のコントロールが難しく、一定厚の均一なレンズを形成できない場合がある。

本発明の樹脂組成物は、好ましくは、光学部材形成用として用いられる。

【0049】

本発明の樹脂組成物を放射線によって硬化させることにより得られる硬化物は、以下の物性を有するものであることが特に好ましい。

一つは、動的粘弾性測定装置を用いて、硬化物に10Hzの振動周波数を与えた際に得られる損失正接の温度依存性曲線において、好ましくは35℃以下、より好ましくは30℃以下の温度領域に極大又はショルダーを合計で1つ以上有することである。この物性を満足する硬化物を与える樹脂組成物を用いることで、レンズシート等の透過型スクリーンを形成した場合につぶれた場合にも即座に元の形状に復元することができる。また、優れた基板との接着性や復元性、適度な力学特性を与える。

【0050】

また、その硬化物の 25℃での屈折率は、好ましくは 1.53 以上、より好ましくは 1.54 以上である。屈折率が 1.53 未満であると、本樹脂組成物を用いて透過型スクリーンを形成した場合、十分な正面輝度を確保することができない場合が生ずる。

【0051】

さらに、その硬化物を 10mm/分の速度で引っ張り、2%の歪み量がかかったところでの応力から求められるヤング率（以下、引張弾性率という）は、10MPa 以上 60MPa 以下が好ましく、15MPa 以上 55MPa 以下であることがより好ましい。引張弾性率が 60MPa よりも高いと、本樹脂組成物をレンズシートとして使用した場合にレンズ突起部が欠けたり、削れたり等して、本来のレンズ性能を発揮できない問題を生ずることがある。逆に引張弾性率が 10MPa よりも小さいと、レンズ同士を重ねたりした場合に、元の状態に復元できないほどレンズ突起部が大きくつぶれてしまい本来のレンズ性能を発揮できなくなる。また、成型型から剥離しにくくなり製造面に問題を生ずることがある。

【0052】

本発明の組成物を硬化して得られる硬化物は、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシートやレンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部、又はこのようなレンズシートを用いたバックライト等の光学部材として有用である。

【0053】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0054】

合成例 1

[ウレタンアクリレートの合成]

攪拌機を備えた反応容器に、2, 4-トリレンジイソシアネート 28.50 重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫 0.08 重量%、2, 6-ジ-tert-ブチル

ー p-クレゾール 0.03 重量% を仕込み、5～10℃ に冷却した。攪拌しながら温度が 30℃ 以下に保たれるように 2-ヒドロキシエチルアクリレート 19.00 重量% を滴下した。滴下終了後、30℃ で 1 時間反応させた。次に、数平均分子量 647 のポリテトラメチレングリコールを 52.50 重量% 加え、50～70℃ にて 2 時間反応を続けた。残留イソシアネートが 0.1 重量% 以下になった時を反応終了とした。この手法により得られたウレタンアクリレートを A-1 とした。

【0055】

実施例 1

攪拌機を備えた反応容器に、(A) 成分として、合成例 1 で得られた A-1 を 36 重量%、(B) 成分として、フェノキシエチルアクリレートを 14 重量%、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレートを 16 重量%、エチレンオキシドを付加させた p-クミルフェノールのアクリレートを 19 重量%、(C) 成分として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを 10 重量%、(D) 成分として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン を 3 重量%、(E) 成分として、トリフェニルホスフィン を 2 重量% 仕込み、液温度を 50～60℃ に制御しながら 1 時間攪拌し、粘度 3,100 mPa・s / 25℃ の液状硬化性樹脂組成物を得た。

【0056】

実施例 2～4、及び比較例 1

表 1 に示す組成の各成分を反応容器に仕込み、実施例 1 と同様にして、各液状硬化性樹脂組成物を得た。なお、表 1 の組成は、重量部で示す。

【0057】

<評価方法>

上記実施例で得られた液状硬化性樹脂組成物を用いて、下記の手法で試験片を作成し、下記の如く粘度、屈折率、連続光硬化時の基材密着性、引張弾性率、 $\tan \delta$ 極大温度及び復元性の測定を行った。

【0058】

(1) 粘度: JIS K7117 に従い、回転粘度計を用いて 25℃ における粘

度を測定した。

【0059】

液状硬化性樹脂組成物を $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚用のアプリケータを用いてガラス板上に塗布し、 3.5 KW メタルハライドランプ（オーク社製 SMX-3500/F-OS）を用い、空気雰囲気下において、紫外線照射量が $2.5\text{ J}/\text{cm}^2$ になるように紫外線を照射し、厚さ約 $200\text{ }\mu\text{m}$ の硬化膜を得た。

【0060】

（2）屈折率：JIS K7105 に従い、アタゴ（株）製アッベ屈折計を用いて、上記で作製した試験片の 25°C における屈折率を測定した。

【0061】

（3）引張弾性率：上記硬化膜を 23°C 、 $50\%\text{ RH}$ （相対湿度）で 12 時間状態調整を行った後、 0.6 cm 幅の短冊状に切断して試験片を作成した。島津製作所（株）製引張試験器を用いて、引張速度 $10\text{ mm}/\text{分}$ で 2% 歪み（ Δl ）での応力（ σ ）を測定した。引張弾性率を以下に定義し、算出した。

$$\text{引張弾性率} = \sigma / \Delta l$$

【0062】

（4） $\tan\delta$ 極大温度：上記硬化膜を 23°C 、 $50\%\text{ RH}$ （相対湿度）で 12 時間状態調整を行った後、 0.3 cm 幅の短冊状に切断して試験片を作成した。株式会社オリエンテック製の RHEOVIBRON MODEL RHEO-1021（制御部）及び RHEOVIBRON MODEL DDV-01FP（測定部）を用いて、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 、標線間距離 30 mm 、加振周波数 10 Hz 、加振振幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、測定温度範囲 $-100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ において動的粘弾性の指標として $\tan\delta$ （損失正接）を測定し、その極大値を与える温度を決定した。

【0063】

（5）基材密着性：液状硬化性樹脂組成物をフレネルレンズ金型と厚さ 2 mm のポリメチルメタクリレート（PMMA）又はメチルメタクリレート・スチレン共重合体（MS）基板（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ ）との間に流し込み、樹脂組成物層が一定の厚みになるように基板を加圧した。その後、 $1.0\text{ J}/\text{cm}^2$ の紫外線を

基板側から照射し、樹脂層を硬化させた後、金型より硬化した樹脂（以下、レンズ基板と略する）を手で剥離した。このレンズ基板を J I S K 5 4 0 0 に準拠して剥離表面側から基板との接着性を碁盤目剥離試験にて評価した。この際、碁盤目が基板よりひとつも剥離せず完全に接着していた場合を「○」、一部の碁盤目が基板から剥がれた場合を「△」、全ての碁盤目が基板から剥がれた場合を「×」とした。

【0064】

（6）復元性：上記のレンズ金型から剥離したレンズ基板のレンズ表面に、0.4 mm ϕ の金属製のボール圧子を 30 g 荷重で 1 分間押しつけた後のレンズ表面に残ったボール跡の消失時間を測定した。この際、10 分以内でボール跡が消失した場合を「○」、10 分以上 1 時間以内にボール跡が消失した場合を「△」、1 時間を越えてもボール跡が消失しなかった場合を「×」とした。

【0065】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
成分(A)	A-1 (PTMG650/TH)	36	37	37	37	36	36	37
成分(B)	B-1 (PHE)	14		15	3		14	15
	B-2 (PHE-4)	16	31		17	30		16
	B-3 (M110)	19	19	19	19	19	19	19
	B-4 (ラクリルアクリレート)			16			16	
成分(C)	C-1 (DPHA)	10	10	10	22	10	10	
成分(D)	D-1 (Irgacure184)	3	3	3	3	3	3	3
成分(E)	E-1 (PPH3)	2				2	2	
その他	4EGA							10
硬化物	粘度 (mPa・s)	2200	2500	2000	2700	2300	1800	2300
特性	屈折率(n_D^{25})	1.547	1.546	1.533	1.540	1.548	1.535	1.546
	基材密着性							
	/MS	○	○	○	○	○	○	○
	/PMMA	○	○	○	○	○	○	○
	引張弾性率(MPa)	33	28	33	60	23	28	9
	$\tan \delta$ 極大温度(°C)	24	20	21	38	20	21	20
	復元性	○	○	○	○	○	○	×

【0066】

表1に示す各成分は、以下の通りである。

(B) 成分:

B-1 (PHE) ; フェノキシエチルアクリレート: 第一工業製薬 (株) 製、
ニューフロンティア PHE (商品名)、ホモポリマーのガラス転移温度 (T_g)
: -8°C

B-2 (PHE-4) ; フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート:
東亜合成 (株) 製、アロニックス M102 (商品名)、ホモポリマーの T_g:
-18°C

B-3 (M110) ; 2モルのエチレンオキシドを付加させたp-クミルフェ

ノールのアクリレート、 $M_n = 354$: 東亜合成 (株) 製、アロニックス M110 (商品名)、ホモポリマーの T_g : 37°C

B-4 ; ラウリルアクリレート : 大阪有機化学工業 (株) 製、LA (商品名)、ホモポリマーの T_g : -30°C

(C) 成分 :

C-1 (DPHA) ; ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート : 日本化薬 (株) 製、カヤラッド DPHA (商品名)

(D) 成分 :

D-1 ; 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、イルガキュアー 184 (商品名)

(E) 成分 ;

E-1 (PPh3) ; トリフェニルホスフィン : 北興化学工業 (株) 製
その他の成分 ;

4EGA ; テトラエチレングリコールジアクリレート、共栄社化学 (株) 製、
ライトアクリレート 4EG-A (商品名)

【0067】

【発明の効果】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、高い屈折率で復元性良好であり、優れた基材との密着性を有する硬化物を与え、レンズシート等の光学部材の作製に適したものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い屈折率で復元性良好であり、優れた基材との密着性を有する硬化物を与える光硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 分子中にアルキレンオキシ構造を有するポリエーテルポリオール、有機ポリイソシアネート化合物及び水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートを20～80重量%、(B) 単官能エチレン性不飽和化合物を10～70重量%、(C) 4官能以上の(メタ)アクリレートモノマーを5～25重量%、及び(D) 光重合開始剤を0.1～10重量%含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。この組成物を硬化して得られる硬化物は、レンズシートのレンズ部、又はこのようなレンズシートを用いたバックライト等の光学部材として好適に用いられる。

【選択図】 なし

特願 2002-294726

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

特願 2002-294726

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[592109732]

1. 変更年月日

1992年 3月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名

日本特殊コーティング株式会社

2. 変更年月日

2001年 5月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1

氏 名

日本特殊コーティング株式会社